

ACCESSION NUMBER:
DOCUMENT NUMBER:
TITLE:

INVENTOR(S):
PATENT ASSIGNEE(S):
SOURCE:

DOCUMENT TYPE:
LANGUAGE:
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

1995:615190 CAPLUS
123:11333
Photochromic plastic lenses with persistent
color and their manufacture
Nakanishi, Masayasu; Kobayashi, Hiroyuki
Nippon Kogaku Kk, Japan
Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 22 pp.
CODEN: JKXXAF
Patent
Japanese

| PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|-------------|------|----------|-----------------|----------|
| JP 07013017 | A2 | 19950117 | JP 1993-156534 | 19930628 |
| | | | JP 1993-156534 | 19930628 |

PRIORITY APPLN. INFO.:

AB The title lenses are made from plastics and bear a coating containing
≥2 photochromic substances having similar color tones
provided that one of which has excellent light resistance and the
other has poor light resistance. A photochromic coating was
formulated from chromene compound, a spirooxazine compound, a fulgimide
compound, ethylene glycol and glycerin.

IT 139454-02-7
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(photochromic plastic lenses with persistent color and manufacture)

RN 139454-02-7 CAPLUS
CN Spiro[2H-indole-2,3'-[3H]pyrido[3,2-f][1,4]benzoxazine]-1(3H)-acetic
acid, 3-ethyl-3-methyl-6'-(trifluoromethyl)-, methyl ester (9CI)
(CA INDEX NAME)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-13017

(43) 公開日 平成7年(1995)1月17日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 2 B 5/23

識別記号

庁内整理番号

8507-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平5-156534

(22) 出願日 平成5年(1993)6月28日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72) 発明者 中西 正泰

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

(72) 発明者 小林 博之

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

(74) 代理人 弁理士 三品 岩男 (外2名)

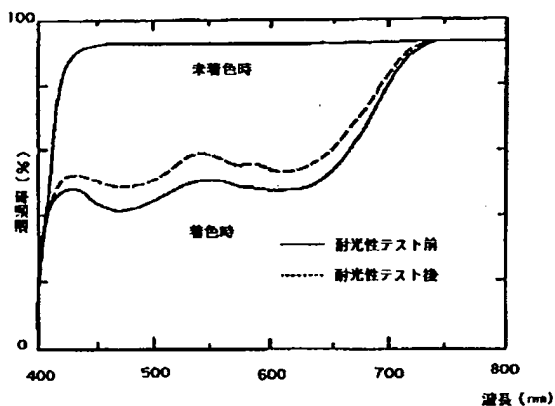
(54) 【発明の名称】 調光プラスチックレンズ及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 複数の有機調光物質を混合して混合色を発色する調光プラスチックレンズにおいて、初期の発色色調と光劣化後の発色色調とで色ズレを生じることのない調光プラスチックレンズを提供する。

【構成】 互いに異なる色調を発色する2種以上の調光物質を含有するプラスチックレンズにおいて、上記調光物質の内の最も耐光性の優れた調光物質と発色色調が同じかこれに近く且つ耐光性が劣る別の調光物質を、プラスチックレンズ全体としての色調が変化しない割合で添加することを特徴とする調光プラスチックレンズ。

図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いに異なる色調を発色する2種以上の調光物質を含有するプラスチックレンズにおいて、上記調光物質の内の最も耐光性の優れた調光物質と発色色調が同じかこれに近く且つ耐光性が劣る別の調光物質を、プラスチックレンズ全体としての色調が変化しない割合で添加することを特徴とする調光プラスチックレンズ。

【請求項2】 請求項1において、耐光性の優れた調光物質と発色色調が同じかこれに近く且つ耐候性が劣る別の調光物質は、プラスチックレンズに含有される2種以上の調光物質のいずれよりも耐光性が劣るものである調光プラスチックレンズ。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の調光プラスチックレンズにおいて、最も耐光性の優れた調光物質としてスピロオキサジン化合物を含有し、これと異なる色調を発色する調光物質としてクロメン又はその誘導体を含有し、スピロオキサジン化合物と発色色調が同じかこれに近く且つ耐光性が劣る別の調光物質として、フルギミド化合物、フルギド化合物及びスピロピラン化合物から選ばれた少なくとも1種が添加されたものであることを特徴とする調光プラスチックレンズ。

【請求項4】 調光物質であるA成分とこれより耐光性の優れた調光物質であるB成分を含有するプラスチックレンズにおいて、B成分と発色色調が近く且つB成分より耐光性の劣る調光物質であるC成分を添加することにより、A成分とB成分の混合色の色調の安定性を確保したことを特徴とする調光プラスチックレンズ。

【請求項5】 A成分、B成分及びC成分を含むプラスチックレンズにおいて、A成分とB成分はこれらの混合により混合色を発色する調光物質であり、A成分はB成分よりも耐光性が劣り、C成分はB成分と発色色調が近く且つB成分より耐光性の劣る調光物質であり、A成分の耐光率とB成分とC成分の合算耐光率が同じかそれに近くなるように配合されたことを特徴とする調光プラスチックレンズ。

【請求項6】 調光物質である下記A成分、B成分及びC成分を含有することを特徴とする調光プラスチックレンズ。

(A) クロメン又はその誘導体

(B) スピロオキサジン化合物

(C) フルギミド化合物、フルギド化合物及びスピロピラン化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物。

【請求項7】 請求項6において、C成分スピロピラン化合物が、スピロ(インドリン)ベンゾピラン、スピロ(インドリン)ナフトピラン又はスピロ(インドリン)キノピランである調光プラスチックレンズ。

【請求項8】 請求項6記載の調光プラスチックレンズにおいて、A成分の耐光率をALF、B成分の耐光率をBLF、C成分の耐光率をCLFとし、B成分とC成分の合計量に対するB成分の比率をXB、C成分の比率を

XCとしたときに、実際のXBとXCの値が、下記数式を成立させるためのXBとXCの値に対して±50%以内の誤差範囲にあることを特徴とする調光プラスチックレンズ。

$$ALF = BLF \times XB + CLF \times XC$$

【請求項9】 請求項6記載の調光プラスチックレンズの製造方法において、調光物質であるA成分、B成分及びC成分を表面含浸法によりプラスチックレンズ基材表面から含浸させることを特徴とする調光プラスチックレンズの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光疲労による色ズレの少ないブラウン・グレー等の混合色を発色する調光プラスチックレンズ及びその製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】有機調光物質の中で黄色・橙色に変化する物質としてクロメンまたはその誘導体が知られている。また、青色・紫色・赤色に変化する物質としてスピロオキサジン・フルギミド・スピロピランまたはこれらの誘導体が知られている。

【0003】クロメンの化合物は、＜特開昭63-66178＞＜特開平3-121188＞等に表示されており、スピロオキサジンの化合物としては＜特開昭55-36284＞＜特開昭62-187784＞＜特開平4-53893＞等があり、フルギド・フルギミドの化合物としては＜特開昭60-86541＞＜特開昭60-155179＞＜特開平3-121188＞等がある。スピロピランの化合物の例としては＜特開昭61-228402＞等がある。

【0004】これらの調光物質を混合してブラウン・グレー等の混合色の調光プラスチックレンズを作成するにはいくつかの方法がある。

【0005】特開平3-121188ではクロメンとフルギミドをプラスチックレンズに練り込む方法が示されている。また、特開平4-53893にはクロメンとスピロオキサジンをレンズ中に練り込む方法が示されている。

【0006】また、有機調光物質をプラスチック表面に含浸させる染色法及びプラスチックレンズ上に有機調光物質を含むコート膜を形成させる表面被覆法がある。

【0007】例えば、溶剤染色法として、特開昭55-36284にはスピロオキサジンをジエチレングリコール等のアルコール系溶剤中に溶解し、これを120℃で加熱し、この中にレンズを浸漬することにより調光プラスチックレンズを製造する方法が示されている。

【0008】また、転写染色法として、例えば特開昭61-228042ではスピロオキサジンを含む塗膜をプラスチックレンズに塗布し、これを加熱することにより、調光物質をレンズ中に熱移動により含浸させ、次に

余分な塗膜を除去することにより調光プラスチックレンズを製造する方法が明示されている。

【0009】特開昭59-202270、特開昭61-16337ではスピロピランまたはスピロオキサジンを含むシリコン系ハードコート膜をプラスチックレンズ上に形成させる方法が示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】複数の有機調光物質を混合してブラウン・グレー等の混合色の調光プラスチックレンズを作成する場合、有機調光物質の耐光性は化合物による差があるため、初期の発色色調と光劣化後の発色色調とで色ずれをおこすという問題を生じていた。

【0011】特にスピロオキサジンまたはその誘導体とクロメンまたはその誘導体の組み合わせの場合、スピロオキサジンまたはその誘導体の耐光性が非常によいのに対し、クロメンの耐光性はやや劣る。そのため、この組み合わせで初期発色がブラウンであったものが光劣化後にはグレー系に変色するという問題があった。

【0012】これを解決するため、特開平3-121188号公報には紫外線吸収剤を混合する方法が示されているが十分に解決されていない。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために鋭意検討した結果、互いに異なる色調を発色する2種以上の調光物質を含有するプラスチックレンズにおいて、上記調光物質の内の最も耐光性の優れた調光物質の一部を、この物質と発色色調が同じかこれに近く且つ耐光性が劣る別の調光物質で置き換えることにより、調光物質間における耐光性のバランスを保持し、混合色の色調の安定性が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【0014】即ち、本発明は、互いに異なる色調を発色する2種以上の調光物質を含有するプラスチックレンズにおいて、上記調光物質の内の最も耐光性の優れた調光物質と発色色調が同じかこれに近く且つ耐光性が劣る別の調光物質を、プラスチックレンズ全体としての色調が変化しない割合で添加することを特徴とする調光プラスチックレンズに関する。

【0015】ここで、プラスチックレンズ全体としての色調が変化しない割合で添加するとは、調光物質の内の最も耐光性の優れた調光物質の一部をこれと発色色調が同じかこれに近く且つ耐光性が劣る別の調光物質で置き換えることを意味し、別の調光物質の添加により、もとの色調が変化しないことが必要である。

【0016】耐光性の優れた調光物質と発色色調が同じ

かこれに近く且つ耐光性が劣る別の調光物質は、プラスチックレンズに含有される2種以上の調光物質のいずれよりも耐光性が劣るものであることが、耐光性のバランスをとる上で望ましい。

【0017】本発明の調光プラスチックレンズにおいて、最も耐光性の優れた調光物質としてはスピロオキサジン化合物が挙げられ、これと異なる色調を発色する調光物質としてクロメン又はその誘導体が挙げられ、スピロオキサジン化合物と発色色調が同じかこれに近く且つ耐光性が劣る別の調光物質としては、フルギミド化合物、フルギド化合物及びスピロピラン化合物から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0018】従って、本発明はまた、調光物質である下記A成分、B成分及びC成分を含有することを特徴とする調光プラスチックレンズに関する。

【0019】(A)クロメン又はその誘導体

(B)スピロオキサジン化合物

(C)フルギミド化合物、フルギド化合物及びスピロピラン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物。

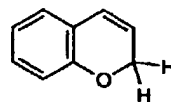
【0020】本発明において用いられる(A)クロメン又はその誘導体としては、以下の通りである。

【0021】クロメンは、下記式

【0022】

【化1】

【化1】

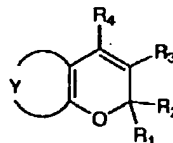


【0023】で示される化合物である。また、クロメン誘導体は、上記のクロメンの骨格を有する化合物が何ら制限なく採用される。本発明においては、特に下記式【I】で示されるクロメン誘導体が好適に用いられる。

【0024】

【化2】

【化2】



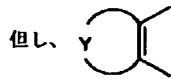
(I)

【0025】

【化3】

5
【化3】

6



は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基

又は不飽和複素環基である。

【0026】上記一般式〔I〕中、

【0027】

【化4】

【化4】



【0028】で示される芳香族炭化水素基を具体的に例示すると、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等のベンゼン環1個またはその2～4個の縮合環から誘導される2価の基が挙げられる。また、上記の芳香族炭化水素基に置換基が置換していてもよい。かかる置換基の例としては、フッ素、塩素、臭素、沃素の如きハロゲン原子；ヒドロキシル基；シアノ基；ニトロ基；アミノ基；カルボキシル基；メチルアミノ基；ジエチルアミノ基の如き炭素数1～4のアルキルアミノ基；メチル基、エチル基、プロピル基、トール基の如き炭素数1～4の低級アルキル基；トルフルオロメチル基、2-クロロエチル基などのハロゲン原子を1～3個有するハロゲン化低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、トールトキシ基の如き炭素数1～4の低級アルコキシ基；フェニル基、ナフチル基、トリル基の如き炭素数6～10のアリール基；フェノキシ基、1-ナフトキシ基の如き炭素数6～14のアリールオキシ基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基の如き炭素数7～15のアラルキル基；ベンジルオキシ基、フェニルプロポキシ基の如き炭素数7～15のア*
【化6】

*ラルコキシ基および炭素数1～4のアルキルチオ基などが挙げられる。これらの置換基は、同種であっても異種であってもよく、また位置は特に制限されない。

10 【0029】

【化5】

【化5】



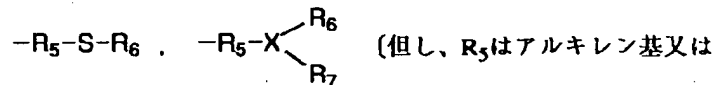
【0030】で示される置換されていてもよい不飽和複素環基は、酸素、イオウ、窒素原子を含む5員環、6員環またはこれらにベンゼン環またはシクロヘキセン環が縮合した複素環基が挙げられる。具体的には、ピリジン環、キノリン環、ピロール環、インドール環等の含窒素複素環；フラン環、ベンゾフラン環等の含酸素複素環；チオフェン環、ベンゾチオフェン環等の含イオウ複素環等から誘導される2価の複素環基が挙げられる。特に、ベンゼン環と5員環又は6員環の複素環との2環系縮合複素環である場合には、高い発色濃度が得られる。

【0031】また、不飽和複素環基の置換基としては、前記した芳香族炭化水素基の置換基が何ら制限なく採用される。

【0032】さらに、

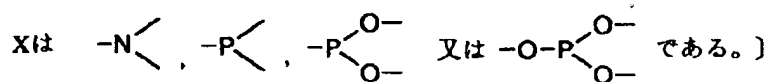
【0033】

【化6】



$-O-R_8)_n$ (但し、 R_8 はアルキレン基であり、 n は正の整数である。)

であり、 R_6 及び R_7 は、それぞれ同種又は異種のアルキル基であり、



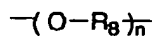
【0034】が1個または2個以上置換していてもよい。上記のアルキル基及びアルキレン基の炭素数は6～20の範囲であることが好ましく、また、

【0035】

※【化7】

※50

【化7】



【0036】のnは、全炭素数が6~20となるような整数が好ましい。

【0037】次に、前記一般式〔I〕中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ同一又は異なる水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲンアルキル基、アミノ基、置換アミノ基又はアルコキシカルボニル基である。

【0038】また、前記一般式〔I〕中、 R_1 および R_2 は、一緒になって環を形成していてもよく、特に限定されないが、一般に炭素数5~10のシクロアルキル環、ビシクロアルキル環、トリシクロアルキル環が好適である。これらをより具体的に例示すると、シクロベンチル環、シクロヘキシル環、シクロヘプチル環、ノルボルナン環、アダマンタン環、ビシクロ〔3, 3, 1〕ノナン環から誘導される2価の基が挙げられる。これら R_1 及び R_2 は、いずれも一方が炭素数1以上のアルキル基であり、他方が炭素数2以上のアルキル基であるか、又は、これらが一緒になって環を形成していることが高温域において良好な発色温度を示すために好適である。

【0039】上記アルコキシカルボニルアルキル基中のアルコキシ基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4のものが好適である。アルコキシカルボニルアルキル基中のアルキレン基は特に限定*

【化9】

*されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4のものが好適である。アルコキシカルボニルアルキル基をより具体的に例示すると、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルプロピル基、エトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルブチル基、プロトキシカルボニルエチル基等である。

【0040】前記したクロメン又はその誘導体の中でも、前記一般式〔I〕中の

【0041】

【化8】

【化8】

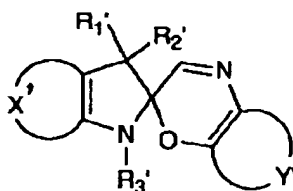


【0042】が、二環以上の縮合環であることが発色濃度が高いために好ましい。中でもクロメン骨格の7, 8位に環が縮合した化合物がより好ましい。また、前記一般式〔II〕中、 R_1 及び R_2 が環を形成している場合には、クロメン骨格の5, 6位に環が縮合した化合物も好適に用いられる。

【0043】本発明で用いる(B)スピロオキサジン化合物としては、下記式〔II〕で示される化合物を用いることができる。

【0044】

【化9】

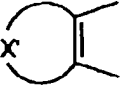


(II)

【0045】

※ ※【化10】

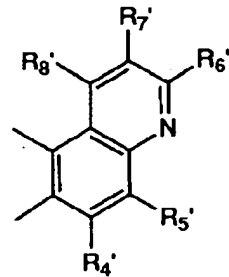
【化10】

但し、 は、それぞれ置換されていてもよい芳香族炭化水素基又

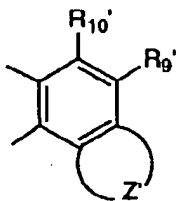
は不飽和複素環基であり、



は、

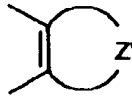


又は



(但し、 R_4' 、 R_5' 、 R_6' 、 R_7' 、 R_8' 、 R_9' および R_{10}' は、それぞれ同一又は

異なる水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲノアルキル基、アミノ基、置換アミノ基又はアルコキシカルボニル基であり、 R_4' および R_5' の少くとも一方はシアノ基、ハロゲノアルキル基又はアルコキシ

カルボニル基であり、 は、それぞれ置換されていてもよい芳香

族炭化水素基又は不飽和複素環基である。)

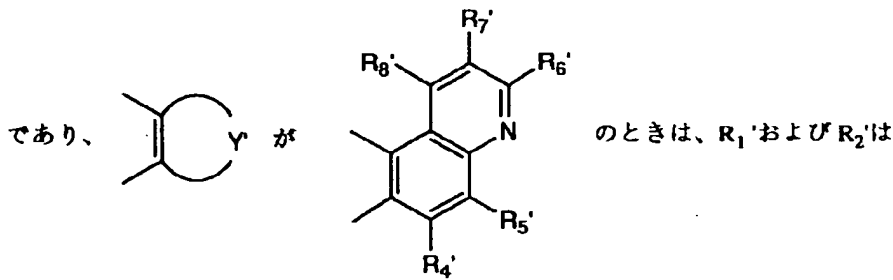
【0046】

* * 【化11】

11

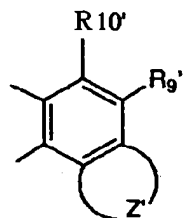
12

【化11】



水素原子、またはアルキル基であり、R₁'とR₂'は一緒になって環を形成してい

てもよく、R₃'はアルコキシカルボニルアルキル基であり、



のときは、R₁'およびR₂'は水素原子またはアルキル基であつ

て少くとも一方は炭素数2以上のアルキル基であり、またはこれらが一緒に

なって環を形成していてもよく、R₃'は水素原子、炭化水素基、アルコキシカ

ルボニルアルキル基又はシアノアルキル基である。

【0047】上記一般式(II)中、

【0048】

【化12】

【化12】



【0049】で示される基は、それぞれ置換されていて
もよい芳香族炭化水素基又は不飽和複素環基である。芳
香族炭化水素基を具体的に例示すると、ベンゼン環、ナ
フタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等のベ
ンゼン環1個またはその2~4個の縮合環から誘導され
る2価の基が挙げられる。また、上記の芳香族炭化水素
基に置換基が置換していてもよい。かかる置換基の例と
しては、フッ素、塩素、臭素、沃素の如きハロゲン原
子；ヒドロキシル基；シアノ基；ニトロ基；アミノ基；
カルボキシル基；メチルアミノ基；ジエチルアミノ基の
如き炭素数1~4のアルキルアミノ基；メチル基、エチ
ル基、プロピル基、t-ブチル基の如き炭素数1~4の*50

30*低級アルキル基；トリフルオロメチル基、2-クロロエ
チル基などのハロゲン原子を1~3個有するハロゲン化
低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、t-ブトキ
シ基の如き炭素数1~4の低級アルコキシ基；フェニル
基、ナフチル基、トリル基の如き炭素数6~10のアリ
ール基；フェノキシ基、1-ナフトキシ基の如き炭素数
6~14のアリールオキシ基；ベンジル基、フェニルエ
チル基、フェニルプロピル基の如き炭素数7~15のア
ラルキル基；ベンジロキシ基、フェニルプロポキシ基
の如き炭素数7~15のアラルコキシ基および炭素数1
~4のアルキルチオ基などが挙げられる。これらの置換
基は、同種であっても異種であってもよく、また位置は
特に制限されない。

【0050】上記一般式(II)中、

【0051】

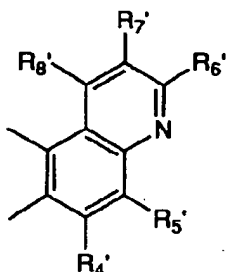
【化13】

【化13】

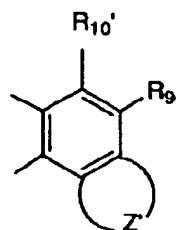


【0052】で示される置換されていてもよい不飽和複素環基は、酸素、イオウ、窒素原子を含む5員環、6員環またはこれらにベンゼン環またはシクロヘキセン環が縮合した複素環基が挙げられる。具体的には、ピリジン環、キノリン環、ピロール環、インドール環等の含窒素複素環；フラン環、ベンゾフラン環等の含酸素複素環；チオフェン環、ベンゾチオフェン環等の含イオウ複素環等から誘導される2価の複素環基が挙げられる。特に、ベンゼン環と5員環又は6員環の複素環との2環系縮合*

【化15】



又は



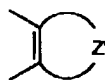
【0058】である。

【0059】ここで、 R_4' 、 R_5' 、 R_6' 、 R_7' 、 R_8' 、 R_9' 、および R_{10}' は、それぞれ同一又は異なる水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲノアルキル基、アミノ基、置換アミノ基又はアルコキシカルボニル基であり、 R_4' および R_5' の少なくとも一方はシアノ基、ハロゲノアルキル基又はアルコキシカルボニル基であり、

【0060】

【化16】

【化16】



【0061】はそれぞれ置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は不飽和複素環基である。

【0062】上記のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等である。

【0063】上記の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等である。この内、アルキル基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4であることが好適である。このアルキル※50

*複素環である場合には、高い発色濃度が得られる。

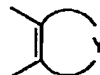
【0053】また、不飽和複素環基の置換基としては、前記した芳香族炭化水素基の置換基が何ら制限なく採用される。

【0054】次に、前記一般式【II】中、

【0055】

【化14】

【化14】



【0056】は、

【0057】

【化15】

※基をより具体的に例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基等である。また、上記のアリール基は炭素数6~10であることが好ましく、具体的に例示すると、フェニル基、ナフチル基等であり、アラルキル基としては、炭素数7~14であることが好ましく、具体的にはベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

【0064】次に、アルコキシ基は特に制限されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4であることが好適であり、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等を挙げることができる。

【0065】上記のハロゲノアルキル基中のハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素等であり、アルキル基は炭素数1~4のものが好適である。具体的にはトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基等である。

【0066】アミノ基または置換アミノ基は、一般式

【0067】

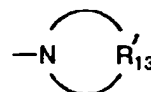
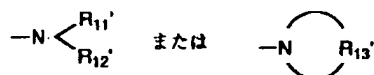
【化17】

【化17】

* 【0069】

【化18】

【化18】



【0068】で示される。上記の R_{11}' 及び R_{12}' はそれぞれ同種または異種の水素原子、炭化水素基であることが好ましい。該炭化水素基は、前記 $R_4' \sim R_{10}'$ で示したものと同一ものが好適に使用される。さらにま

【0070】で示した場合、

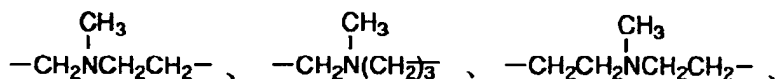
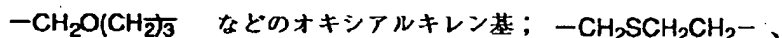
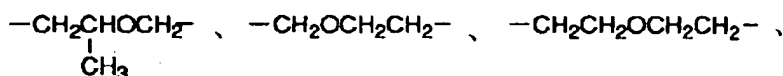
10 【0071】

た、置換アミノ基を一般式

* 【化19】

【化19】

R_{13}' はテトラメチレン基、ペンタメチレン基などのアルキレン基；



などのアゾアリキレン基

【0072】などであることが好ましい。

※炭化水素基又は不飽和複素環基である。これらの基は、

【0073】前記のアルコキシカルボニル基は特に限定されないが、一般には炭素数1~5、好ましくは1~3であることが好適である。このアルコキシカルボニル基をより具体的に例示すると、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

30 既に

【0078】

【化21】

【化21】

【0074】そして、一般式【II】中、 R_4' 及び R_5' のうち少なくとも一方は、シアノ基、ハロゲンアルキル基又はアルコキシカルボニル基でなければならない。これらの基を選択することによって、本発明に使用されるスピロオキサジン化合物は高温域においても良好なフォトリソミック作用を示す。



【0079】について説明した基が何ら制限されず採用される。

40 【0080】

【化22】

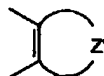
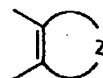
【化22】

【0075】次に

【0076】

【化20】

【化20】



【0081】は、一般式【II】中の

【0082】

【化23】

【0077】は、それぞれ置換されていてもよい芳香族※50

【化23】

* 【化25】

【化25】



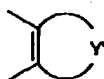
【0083】で示される縮合環の3, 4-位に縮合しており、このために本発明で使用されるスピロオキサジン化合物は高温域でも良好なフォトクロミック作用を示す。

【0084】次に、前記一般基(II)中、

【0085】

【化24】

【化24】



【0086】が

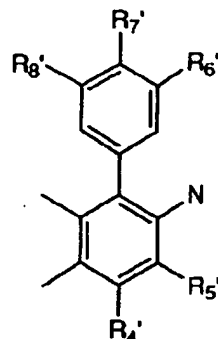
【0087】

【化26】

10

20

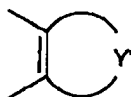
*



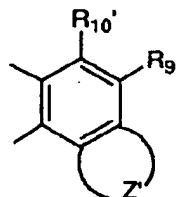
【0088】のときは、 R_1' および R_2' は水素原子、またはアルキル基であり、 R_1' と R_2' は一緒になって環を形成していてもよく、 R_3' はアルコキシカルボニルアルキル基であり、

【0089】

【化26】



が



のとき

【0090】は、 R_1' および R_2' は水素原子またはアルキル基であって少なくとも一方は炭素数2以上のアルキル基であり、またはこれらが一緒になって環を形成していてもよく、 R_3' は水素原子、炭化水素基、アルコキシカルボニルアルキル基又はシアノアルキル基である。

【0091】上記のアルキル基は、特に限定されないが、一般には炭素数1~20、好ましくは1~6であることが好適である。上記のアルキル基を具体的に例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基等である。また、 R_1' と R_2' が一緒になって環を形成している場合は、特に限定されないが、一般に炭素数5~10のシクロアルキル環、ビスシクロアルキル環、トリシクロアルキル環が好適である。これらをより具体的に例示すると、シクロベンチル環、シクロヘキシル環、シクロヘプチル環、ノルボルナン環、アダマンタン環、ビスシクロ[3, 3, 1]ノナン環から誘導される2価の基が挙げられる。これら R_1' 及び R_2' は、いずれも一方が炭素数1以上のアルキル基であり、他方が炭素数2以上のアルキル基であるか、又は、これらが一緒になって環を形

※成していることが高温域において良好な発色濃度を示すために好適である。

【0092】前記一般式(II)中、 R_3' で示される炭化水素基は特に限定されず、前記 R_4' ~ R_{10}' で述べた基が採用される。

【0093】アルコキシカルボニルアルキル基中のアルコキシ基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4のものが好適である。アルコキシカルボニルアルキル基中のアルキレン基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4のものが好適である。アルコキシカルボニルアルキル基をより具体的に例示すると、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルプロピル基、エトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルプロピル基、ブトキシカルボニルエチル基等である。

【0094】また、上記のシアノアルキル基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4であることが好適である。このシアノアルキル基を具体的に例示すると、シアノメチル基、シアノエチル基、

40

50

シアノプロピル基等である。

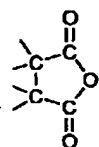
【0095】本発明において用いる(C)フルギミド化合物、フルギド化合物及びスピロピラン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物は以下の通りである。

【0096】まず、フルギド化合物又はフルギミド化合物は次のような化合物である。フルギド化合物は、下記式

【0097】

【化27】

【化27】

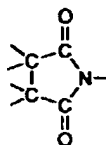


【0098】で示される構造を有し、フォトクロミック性を有する化合物が何ら制限なく採用される。また、フルギミド化合物は、下記式

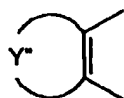
【0099】

【化28】

【化28】



【化30】



R₁₁^{''}



X^{''}

は、それぞれ置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基
または不飽和複素環基

は、それぞれ置換基を有していてもよい1価の炭化水素基
または1価の複素環基

は、それぞれ置換基を有していてもよいノルボルニリデン
基またはアダマンチリデン基

は、酸素原子、

基 >N-R_{12}

基 $\text{>N-A}_1\text{---B}_1\text{---(A'')}_m\text{---(B}_2\text{')}_n\text{---R}_{13}$

基 $\text{>N-A}_3\text{---A}_4$ または

基 $\text{>N-A}_3\text{---R}_{14}$ を示す。

【0104】

※50※【化31】

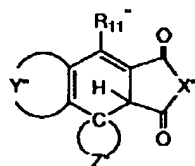
*【0100】で示される構造を有し、フォトクロミック性を有する化合物が何ら制限なく採用される。

【0101】本発明においては、フルギド化合物又はフルギミド化合物としては、下記式で示される化合物が一般に用いられる。

【0102】

【化29】

【化29】



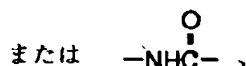
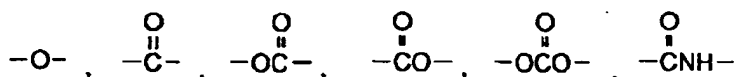
【III】

【0103】

【化30】

【化31】

ここで、

 R_{12} は、水素原子、アルキル基またはアリール基、 A_1 、 A_2 および A_3 は、同一もしくは異なり、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、またはアルキルシクロアルカン—ジイル基、 B_1 および B_2 は、同一もしくは異なり、 m および n は、それぞれ独立して0または1を示すが、 m が0のときは n は0である。 R_{13} は、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、ナフチル基ま

たはナフチルアルキル基、

 A_4 は、置換基を有していてもよいナフチル基、 R_{14} は、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を示す。

【0105】前記一般式〔III〕中、

【0106】

【化32】

【化32】

* 【0110】

30 【化34】

【化34】



【0107】で示される芳香族炭化水素基および不飽和複素環基は、前記一般式〔II〕で示されるスピロオキサジン化合物の

【0108】

【化33】

【化33】

【0111】で示される芳香族炭化水素基および不飽和複素環基の置換基が何ら制限なく採用される。

【0112】上記

40 【0113】

【化35】

【化35】



【0109】について説明した基が採用される。また、これら芳香族炭化水素基および不飽和複素環基の置換基は、前記一般式〔II〕中の、

【0114】は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、炭素数1～4のアルキルチオ基、炭素数1～4のアルキル基及び炭素数1～4のアルコキシ基よりな

23

る群から選ばれた原子または基の少なくとも1個によって、それぞれの場合に置換されていてもよい2価の芳香族炭化水素基または2価の不飽和複素環基であるのが好ましい。

【0115】また、

【0116】

【化36】

【化36】



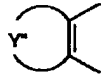
【0117】が、上記した各置換基の1~3個によってそれぞれの場合に置換されていてもよい炭素数6~14のアリール基または窒素原子、酸素原子及び硫黄原子を1個含有する5員環または6員環の単環複素環基或いは該複素環基にベンゼン環またはシクロヘキセン環が縮合した縮合複素環基であるのは一層好ましい。

【0118】さらに上記

【0119】

【化37】

【化37】



【0120】が、2価のベンゼン環、複素原子を1個含有する5員環または6員環の単環複素環またはこの複素環にベンゼン環或いはシクロヘキセン環が縮合した形の縮合複素環であるものが好ましい。これらベンゼン環、単環複素環または縮合複素環には、前記した置換基が1~2個含まれているものも同様に好ましい態様である。

【0121】前記一般式〔III〕における R_{11} は、それぞれ置換基を有していてもよい1価の炭化水素基または1価の複素環基である。

【0122】かかる R_{11} の炭化水素基としては前記一般式〔II〕で示されるスピロオキサジン化合物の R_4 ~ R_{10} で説明したのと同様の炭化水素基が採用される。

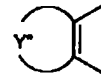
【0123】また R_{11} の複素環基としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子の如きヘテロ原子の少なくとも1種を1~3個、好ましくは1または2個含む5員環または6員環の単環複素環基或いはこれにベンゼンが縮合した縮合複素環基が好ましい。かかる複素環基の具体例としては、前記

【0124】

【化38】

24

【化38】



【0125】の定義において説明した不飽和複素環基の例示の他にさらに飽和のピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピロリジン環、インドリン環、クロマン環などの飽和複素環基を挙げることができる。

【0126】前記した R_{11} の炭化水素基または複素環基は置換基を有していても特に差支えない。かかる置換基は、炭化水素基または複素環基に対し、多くとも5個、好ましくは3個まで含有することが好ましく、置換基の具体例としては、前記

【0127】

【化39】

【化39】



【0128】において説明したものと同一置換基を例示することができる。

【0129】上記 R_{11} として好ましいのは、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルコキシ基またはフェニル基で置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基；ハロゲン原子または炭素数1~4のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数6~10のアリール基；または窒素原子、炭素原子及び硫黄原子を1~3個、殊に1個含有する5員環または6員環の単環複素環基或いは該複素環基にベンゼン環が縮合した縮合複素環基、殊に単環複素環基である。

【0130】さらに上記 R_{11} として特に好ましいのは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数7~10のアラルキル基または炭素数6~10のアリール基である。

【0131】本発明における前記一般式〔III〕において、

【0132】

【化40】

【化40】

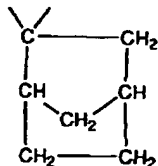


【0133】は、それぞれ置換基を有していてもよいノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基を意味する。ここでノルボルニリデン基は下記式

【0134】

【化41】

【化41】

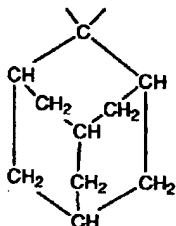


【0135】で表わされ、またアダマンチリデン基は下記式で表わされる。

【0136】

【化42】

【化42】



【0137】上記式は、いずれも置換基を有さないノルボルニリデン基およびアダマンチリデン基の骨格構造を示したものである。これらノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基は、上記式の水素原子が置換基により置換されていてもよく、その数は1個またはそれ以上で*

【化43】 酸素原子 (-O-)、基 $>N-R_{12}$ 、

基 $>N-A_1-B_1-(A_2)_m-B_2-R_{13}$ 、

基 $>N-A_3-A_4$ または 基 $>N-A_3-R_{14}$ を示す。

また、一般式 (III) において、 X^* が

基 $>N-A_1-B_1-(A_2)_m-B_2-R_{13}$ 、

基 $>N-A_3-A_4$ または 基 $>N-A_3-R_{14}$ 、特に

基 $>N-A_3-A_4$ または

基 $>N-A_1-B_1-(A_2)_m-B_2-R_{13}$ (但し、 R_{13} はハロゲン原子、

シアノ基およびニトロ基よりなる群から選ばれた1~3個の原子

又は置換されていてもよい炭素数1~10のアルキル基である。)

*あってもよい。置換基を有する場合、その種類、数及び位置は、目的および用途によって任意に選択される。また複数の置換基を有する場合、同一の置換基であってもよく、また異種の置換基であってもよい。

【0138】上記ノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基の置換基としては、例えば、ヒドロキシ基；メチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数1~4のアルキルアミノ基；メトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；ベンジロキシ基等の炭素数7~15のアラルコキシ基；フェノキシ基、1-ナフトキシ基等の炭素数6~14のアリールオキシ基；メチル基、エチル基、tert-ブチル基等の炭素数1~4の低級アルキル基；フッ素、塩素、シウ素等のハロゲン原子；シアノ基；カルボキシ基；エトキシカルボニル等の炭素数2~10のアルコキシカルボニル基；トリフルオロメチル基等の炭素数1または2のハロゲン置換アルキル基；ニトロ基；フェニル基、トリル基等の炭素数6~14のアリール基；フェニルエチル基、フェニルプロピル基等の炭素数7~15のアラルキル基、炭素数1~4のアルキルチオ基等が挙げられる。

【0139】これら置換基の好ましい例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数2~10のアルコキシカルボニル基、炭素数7~9のアラルキル基または炭素数6~10のアリール基である。

【0140】本発明における前記一般式 (III) において X^* は、

【0141】

【化43】

【0142】であるのが、得られる化合物のフォトクロ※50※ミック性の耐久性の点からより好ましい。

【0143】一般式〔III〕中のX[〃]が、上記した
【0144】

*【化44】

*

【化44】

基 $\text{>N-A}_1\text{-B}_1\text{-A}_2\text{-B}_2\text{-R}_{13}$ のうち、 R_{13} がナフチル基または
ナフチルアルキル基である場合、および基 $\text{>N-A}_3\text{-A}_4$ である場合は、
 R_{13} 又は A_4 で示されるナフチル基とイミド基 (>N-) との間にはさま
れた主鎖の原子数が3～7個の範囲

【0145】であることが、フォトクロミック作用の耐
久性に優れた化合物が得られるために好ましい。

【0146】次に、上記X[〃]における R_{12} 、 R_{13} 、
 R_{14} 、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 B_1 、 B_2 、
mおよびnの定数について詳細に説明する。

【0147】 R_{12} は、水素原子、アルキル基またはア
リール基を示し、該アルキル基としては、例えば、メチ
ル基、エチル基、プロピル基、n-、iso-またはtert-
ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、
デシル基などが挙げられるが、これらの中で炭素数
1～20のもの、さらに炭素数が1～10のものが好ま
しい。また該アリール基としては、例えばフェニル基、
トリル基またはナフチル基等の炭素数6～10のものが※
【化45】

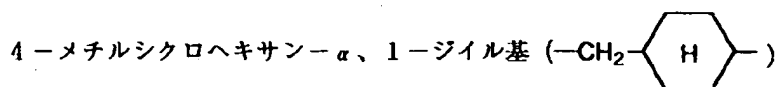
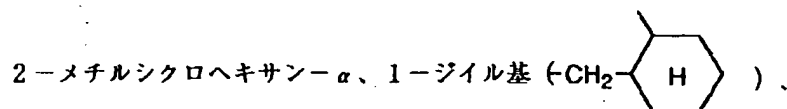
※挙げられる。

【0148】 A_1 、 A_2 および A_3 は、互いに同一
であっても異なってもよく、アルキレン基、アルキ
リデン基、シクロアルキレン基またはアルキルシクロア
ルカン-ジイル基であることができる。これらの具体例
としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレ
ン基、ブチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基
または2、2-ジメチルトリメチレン基などの炭素数1
～10のアルキレン基；エチリデン基、プロピリデン基
またはイソプロピリデン基などの炭素数2～10のアル
キリデン基；

【0149】

【化45】

シクロヘキシレン基の如き炭素数3～10のシクロアルキレン基；



の如き炭素数6～10のアルキルシクロアルカン-ジイル基

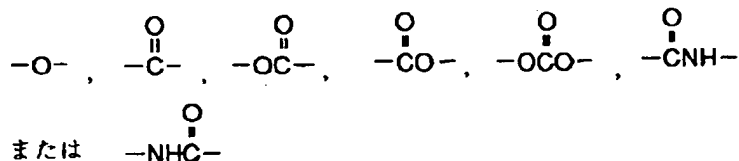
【0150】が挙げられる。 A_1 および A_2 として
は、特に炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6の
アルキリデン基、炭素数3～6のシクロアルキレン基、
炭素数6～7のアルキルシクロアルカン-ジイル基が好
ましい。

★【0151】 B_1 および B_2 は、互いに同一であって
もよく、また異なってもよく、下記群の7つの結合
基から選ばれる。

40 【0152】

★ 【化46】

【化46】



mおよびnは、それぞれ独立して0または1を示すが、0を示すときは

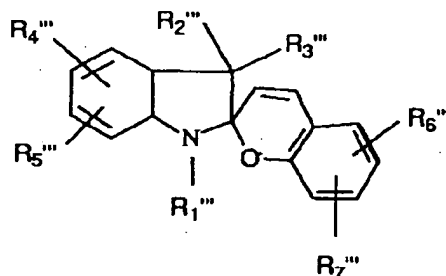
$-(A_2)_{\overline{m}}$ または $-(B_2)_{\overline{n}}$ は、結合手を意味する。また、mが0の

時はnも0を表わす。

【0153】 R_{13} は、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、ナフチル基またはナフチルアルキル基を示す。上記のアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1~10であることが好ましく、また、ナフチルアルキル基のアルキル基の炭素数は1~4が好ましい。

【0154】上記した各基の置換基は特に制限されないが、上記アルキル基は、ハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選ばれた1~3個の原子または基で置換されていてもよく、また上記ナフチル基またはナフチルアルキル基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~3のアルキルアミノ基、炭素数1~3のアルキル基及び炭素数1~3のアルコキシ基よりなる群から選ばれた1~3個の原子または基で置換されていてもよい。上記の R_{13} で示されるアルキル基としては、前記 R_{12} において例示したアルキル基と同様のものを使用することができる。またナフチルアルキル基としては、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルプロピル基またはナフチルブチル基等を挙げることができる。

【化47】



(IV)

【0160】式IV中、 R_1 は水素または C_1-C_4 アルキルであることができ、 R_2 、 R_3 は、おのおの水素、 C_1-C_5 アルキル、フェニル、例えばメチル、エチルのような C_1-C_2 アルキルであり、 R_4 、 R_5 は、おのおの水素、ハロゲン、例えば塩素または臭素、 C_1-C_4 アルキル、ニトロ、シアノ、 C_1-C_4 アルコキシであり、 R_6 、 R_7 は、おのおの水素、 C_1-C_4 アルコキシ、ニトロ、フェニル

*【0155】 A_4 は、置換基を有していてもよいナフチル基を示す。置換基の種類は特に制限されないが、該ナフチル基はハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、炭素数1~3のアルキルアミノ基、炭素数1~3のアルキル基および炭素数1~3のアルコキシ基よりなる群から選ばれた1~3個の原子または基で置換されていてもよい。また R_{14} はハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を表わす。

【0156】前記した R_{13} および A_4 の定義において、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素または臭素を挙げることができる。

【0157】本発明において用いるスピロピラン化合物は、望ましくは、スピロ(インドリン)ベンゾピラン、スピロ(インドリン)ナフトピラン又はスピロ(インドリン)キノピランである。

【0158】スピロ(インドリン)ベンゾピランは、次式IVで示される化合物である。

【0159】

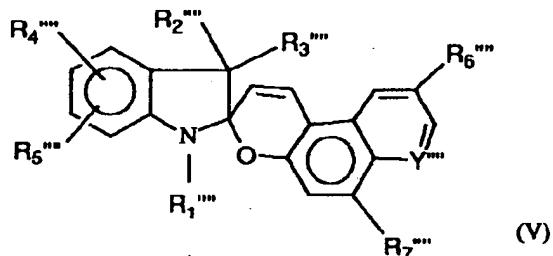
*【化47】

※ル、ハロゲン、例えば塩素または臭素である。

【0161】スピロ(インドリン)ベンゾピランの例には、1, 3, 3-トリメチル-6'-ニトロスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン)；1, 3, 3-トリメチル-6'-ニトロ-8'-メトキシスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン)；1, 3, 3-トリメチル-6'-ニトロ-8'-アプロモスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2,

2'-インドリン); 1, 3, 3-トリメチル-5'-
プロモ-6'-ニトロ-8'-メトキシスピロ(2H-
1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン); 1,
3, 3-トリメチル-5'-クロロ-6'-ニトロスピ
ロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドリ
ン); 1-フェニル-3, 3-ジメチル-6'-ニトロ
-スピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インド*

【化48】



(V)

【0164】上記式V中、R1'''は水素、C1-C8アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチルなど、フェニル、フェニル(C1-C4)アルキル、アリル、およびモノおよびジ置換フェニルであって、該フェニル置換基がC1-C4アルキルおよびC1-C5アルコキシ、例えばエトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシから選ばれる置換フェニルからなる群から選ばれる。好ましくはR1'''は水素またはC1-C4アルキルまたはフェニルまたはベンジル基である。

【0165】式VのR2'''およびR3'''は、おのおのが水素、C1-C5アルキル、フェニル、モノおよびジ置換フェニル、ベンジルからなる群から選ばれるか、あるいは結合して6-8個の炭素原子(スピロ炭素原子を含む)を含む脂環式環、ノルボルン、アダマンテルからなる群から選ばれる環式環を形成する。フェニル置換基は、C1-C5アルキルおよびC1-C3アルコキシ基から選ぶことができる。好ましくは、R2'''およびR3'''は、おのおのがメチル、エチルのようなC1-C5アルキルから選ばれる。R2'''およびR3'''のうちの一方が第三ブチル、第三アミルのような第三アルキル基である場合には、他方は、好ましくは第三アルキル基以外のアルキル基である。

【0166】式V中のR4'''およびR5'''は、おのおのが水素、C1-C5アルキル、ハロゲン、C1-C5アルコキシ、ニトロ、シアノ、C1-C4ハロアルキル、C1-C4ポリハロアルキル、C1-C8アルコキシカルボニルから選ばれる。R4'''およびR5'''は、化合物のインドリン部分の有効な炭素原子、すなわち4位または5位または6位または7位の炭素原子の任意の2個の炭素原子上に存在することができる。好ましくは、置換基が水素以外である場合には、置換基は4位と5位または5位と6位または4位と7位または6位と7位に存在す

*リン)が含まれる。

【0162】スピロ(インドリン)ナフトピランおよびスピロ(インドリン)キノピランは、次式Vで示される。

【0163】

【化48】

※る。ハロゲンまたはハロアルキル置換基に関しては、任意のハロゲン、すなわち塩素、臭素、ヨウ素、弗素を用いることができ、塩素、臭素、トリフルオロメチルが好ましい。好ましくは、R4'''およびR5'''は、水素、C1-C2アルキル、例えばメチル、エチル、塩素、臭素、C1-C5アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシからなる群から選ばれる。

【0167】R6'''、R7'''は、おのおの水素、C1-C4アルキル、C1-C4アルコキシ、ニトロ、ハロゲン、例えば塩素または臭素から選ぶことができ、Y'''は炭素または窒素である。

【0168】スピロ(インドリン)ナフトピランの例には、1, 3, 3-トリメチルスピロ(インドリン-2, 2'-[2H]-ナフト[1, 2-b]ピラン): 1, 3, 3, 5, 6-ペンタメチルスピロ(インドリン-2, 2'-[2H]-ナフト[1, 2-b]ピラン); 1, 3, 3-トリメチル-5'-メトキシスピロ(インドリン-2, 2'-[2H]-ナフト[1, 2-b]ピラン); 1, 3, 3-トリメチル-6'-クロロスピロ(インドリン-2, 2'-[2H]-ナフト[1, 2-b]ピラン); 1, 3, 3-トリメチル-6'-ニトロスピロ(インドリン-2, 2'-[2H]-ナフト[1, 2-b]ピラン)が含まれる。

【0169】スピロ(インドリン)キノピランの例には、スピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ピラノ[3, 2-f]キノリン]; 1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ピラノ[3, 2-f]キノリン]; 1, 3, 5, 6-ペンタメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ピラノ[3, 2-f]キノリン]; 1, 3, 5, 6-テトラメチル-3-エチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ピラノ[3, 2-f]キノリン]; 1, 3, 3

ートリメチル-5-メトキシスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピラノ〔3, 2-f〕キノリン; 5-クロロ-1, 3, 3, 6'-テトラメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピラノ〔3, 2-f〕キノリンが含まれる。

【0170】本発明では、A成分とB成分との混合による混合色を発色するプラスチックレンズにおいて、光疲労による色ズレを防ぐために、A成分よりも耐光性の優れたB成分と発色色調が近く且つB成分より耐光性の劣る調光物質であるC成分を添加することにより、調光プラスチックレンズの色調の安定性を確保したことに特徴を有する。C成分の耐光性はA成分の耐光性よりも劣るものであることが望ましい。

【0171】所望の発色を得るため、B成分とC成分の発色色調及び、A、B、C各成分の混合比には制限があ*

$$(式1) \quad ALF = BLF \times XB + CLF \times XC$$

ALF : A成分の耐光率

BLF : B成分の耐光率

CLF : C成分の耐光率

本発明で有機調光物質を含有させることが可能なプラスチックレンズの材質の例としては次のようなものがある。

【0175】(1) アリル系樹脂

アリルジグリコールカーボネート及びその共重合体、ジアリルフタレート及びその共重合体

(2) フマル酸系樹脂

ベンジルフマレート共重合体

(3) ポリウレタン系樹脂

(4) スチレン系樹脂

(5) ポリカーボネート系樹脂

(6) ポリメチルアクリレート系樹脂

(7) 繊維素系樹脂

セルロースプロピオネート

本発明で有機調光物質をプラスチックレンズ中に含有させる方法としては次のような方法がある。

【0176】(1) レンズの原材料となるモノマーあるいはポリマー中に有機調光物質を練り込んで成形する方法

(2) 有機調光物質を練り込んだ膜をレンズに被覆する方法

(3) レンズの表面に有機調光物質を含浸させる方法

(4) レンズ中に有機調光物質を含む膜(フィルム)をはさむ方法

A、B、C3つの成分は同一の方法で含有させても良いし、それぞれの成分の特性に応じて異なった方法で含有させても良い。

【0177】(1)の方法では眼鏡レンズの場合レンズの厚みが中心部と周辺部では異なるので中心と周辺では着色度合いが違ふという問題点を生じる。また、眼鏡※50

*り、またA成分の耐光率とB成分とC成分の合算耐光率が同じかそれに近くなるように配合されることが必要である。

【0172】B成分とC成分の発色色調は全く同じ色調である必要はないが、同じ系等の色調である必要があり、発色時の最大吸収波長の波長のズレが50nm以内、好ましくは30nm以内であるのが良い。

【0173】また、各成分の混合比は所望の色調により決定されるべきであるが、色ズレを防ぐためにはA成分の耐光率とB成分及びC成分の合算耐光率が同じ(式1)かそれに近くなるようにB成分とC成分の比率を決める必要がある。比率は計算値より±50%好ましくは±20%以内の範囲が適当である。耐光率とは耐光試験前後における発色吸光度の変化率を言う。

【0174】

XB : B成分とC成分の合計量に対するB成分の比率

XC : B成分とC成分の合計量に対するC成分の比率

※レンズの着色は少量多品種生産となるためモノマー自体を着色する方法は経済的に不利な方法である。

【0178】(2)の表面被覆の方法の場合、調光物質の含有量を増やすと膜の散乱を生じ易くなるため十分な調光濃度を得られない。

【0179】(4)は特殊な製造方法となるため経済的に著しく不利である。

【0180】また、(1)練り込み法(2)表面被覆法では適用可能な調光物質が制限される。

30 【0181】この中で、すべてのプラスチックレンズ素材及び有機調光物質に適用可能でかつ経済的に最も有利な方法は表面含浸法である。

【0182】本発明による表面含浸法の中には転写法と溶剤染色法がある。A、B、C3つの成分は同一の方法で同時に含浸させても良いし、それぞれの成分の特性に応じて異なった方法で逐次含浸させても良い。

【0183】転写法においてはまず、揮発性溶剤にコーティング樹脂及び有機調光物質を溶解し、転写染色用コーティング液を作成する。次にこのコーティング液をプラスチックレンズに塗布し、これを加熱し調光物質を含浸させる。最後にレンズを取り出し塗膜を除去する。

【0184】転写染色法で使用されるコーティング用樹脂としてはセルロースアセテート・セルロースプロピオネート等セルロース系樹脂、ポリビニルブチラル等アセタール系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等があり単独或いは混合して用いられる。これを長波長吸収物質とともに適宜な溶剤に溶解しコーティング液とする。レンズへの被覆はスプレー塗り・浸漬塗り・スピコンコーティング・流し塗り等によって行われる。

【0185】加熱条件は有機調光物質やプラスチックレンズの材質によって異なるが通常加熱温度は50℃～200℃で好ましくはプラスチック素材の耐熱温度付近より5～10℃低めの温度がよい。加熱時間は通常10分～10時間程度であり所望の濃度によって加減される。

【0186】本発明でいうところの耐熱温度とは熱転移点や熱たわみ温度ではなく、加熱によりプラスチックが回復不能な変質・変形を生じる温度をさす。通常使用されているプラスチックレンズ用としてアリルジグリコールカーボネート・アリル系共重合体・スチレン系共重合体・フマル酸系共重合体・含硫ウレタン系樹脂の場合、100℃～150℃である。

【0187】加熱浸透後、樹脂膜はアセトン・塩化メチレン等の溶剤により手拭き・超音波洗浄等により除去される。

【0188】転写コーティング液には必要に応じて塗布性改善のための界面活性剤や調光物質の劣化防止のためのPH調整剤や酸化防止剤等を添加することができる。さらに染料・紫外線吸収剤・赤外線吸収剤等を加えることにより染色及び紫外線カットを同時に加工することが可能である。また、特定なこれらの物質と特定な調光物質の組み合わせにおいてはよりプラスチックへの含浸性を向上させ調光濃度を高濃度化することが可能となる。

【0189】溶剤染色法においては有機調光物質を溶剤に分散・溶解させた溶液にレンズを浸漬し、これを所定の時間加熱し、レンズを洗浄することにより行われる。

【0190】溶剤染色法で使用される溶剤としては有機調光物質の溶解度パラメーターやプラスチックレンズに対する侵食性等を考慮し適宜選択され、単独或いは混合して用いられる。

【0191】使用可能な溶剤の例としては、水、エタノール・プロピレングリコール・ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール・ステアリアルアルコール・グリセリン等アルコール系溶剤、オクタン・ドデカン・ミネラルスピリット・灯油、テレピン油等炭化水素系溶剤、塩化メチレン・トリクロロエチレン・テトラクロロエチレン・トリクロロトリフルオロエタン・テトラクロロジフルオロエタン・ヘキサフルオロイソプロパノール・トリフルオロエチルメタクリレート・ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン・パーフルオロカーボン等ハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン・ポリオキシアルキレンエーテル等エーテル系溶剤、乳酸ブチル等エステル系溶剤がある。

【0192】加熱浸透条件はレンズの材質や有機調光物質の種類によって異なるが通常加熱温度は50℃～200℃で加熱時間は1分～10時間である。溶剤の沸点が加熱温度より高い場合は加圧染色することもできる。

【0193】染色液には必要に応じて溶解・分散安定性改善・ムラ染め防止等のための界面活性剤や調光物質の劣化防止のためのPH調整剤や酸化防止剤等を添加する

ことができる。さらに染料・紫外線吸収剤・近赤外線吸収剤等を加えることにより染色及び紫外線カットを同時に加工することが可能である。また、特定なこれらの物質と特定な調光物質の組み合わせにおいてはよりプラスチックへの含浸性を向上させ調光濃度を高濃度化することが可能となる。

【0194】本発明により製造された調光プラスチックレンズには耐光性向上や耐擦傷性向上のために種々のコーティングを施すことが可能である。例えば、シリカゾル・チタニアゾル・アンチモンゾル等の金属酸化物を分散させたシリコン系化合物等のハードコート液をコートすることが可能であり、さらにこの上に金属酸化物の薄膜を積層し、反射防止膜とすることができる。

【0195】

【作用】本発明によれば、(A)クロメン又はその誘導体と(B)スピロオキサジン化合物の混合により混合色を発色する調光プラスチックレンズにおいて、A成分よりも耐光性の良いB成分の一部を、B成分と発色色調が近く且つB成分より耐光性の劣る調光物質である(C)フルギミド化合物、フルギド化合物及びスピロピラン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と置き換えることにより、A成分とB成分の混合による混合色の色調が変化せず、且つA、B、C各成分間の耐光性のバランスを確保し、それによって混合色の色調の安定性を得ることができる。

【0196】

【実施例】本発明の実施例を次に示す。

【0197】なお、発色時透過率の測定及び耐候率の測定は以下の方法で行った。

【0198】測定サンプルにキセノンファイバー光源により2000μW/cm²の照射強度で10分間照射後、高速分光光度計MPCD-200(大塚電子(株)製)で分光透過率を測定し、発色時の透過率とした。測定時のサンプル温度は25℃とした。

【0199】耐光率はサンプルレンズをキセノンランプフェードメータFAL-25AX-HC(スガ試験機(株)製)で50時間暴露し、その前後の発色時の最高吸収波長での吸光度変化の比を百分率で表し耐光率とした。

【0200】＜耐光率の測定例＞表1の①に示すクロメン誘導体をジメチルシリコンオイル500gに溶解・分散させ、130℃に加熱した。この溶液の中にアリルジグリコールカーボネート製レンズを攪拌しながら3時間浸漬した。その後取り出して、レンズをアセトンで手拭き洗浄した。この耐光率は72%だった。同様に表1②～③及び表2の①～③のスピロオキサジン誘導体及び表3の①～②のフルギミド誘導体及び③のスピロピラン誘導体の耐光率を測定した。その結果を表4に示す。

【0201】＜実施例1＞下記組成の調光物質をエチレングリコール300g、グリセリン200gの溶媒の中

に溶解・分散させ130℃に加熱した。この中にアリルジグリコールカーボネート製レンズを攪拌しながら3時間浸漬し、取り出してアセトンで手拭き洗浄した。

【0202】

(調光物質組成) A成分: 表1の① 0.01g

B成分: 表2の① 0.10g

C成分: 表3の① 0.10g

この結果、ブラウン色に変化する調光プラスチックレンズが得られた。このレンズの未着色時の分光透過率を図1に示す。次にこのレンズをフェードメーターにて50時間暴露した。表6に示すように発色時の色調は暴露前とほとんど同じであった。暴露前後の発色時の分光透過率を図1に示す。

【0203】<比較例1>実施例1でB成分の量を0.13gとし、C成分を添加しないで同様に調光プラスチックレンズを作成した。このレンズを実施例1と同様にキセノンフェードメーターで暴露した。この前後の分光透過率を未着色時の分光透過率とともに図2に示す。また色調変化を表6に示す。

【0204】<実施例2~8>表5に示される、溶剤組成・調光物質組成・レンズ素材で実施例1と同様に調光プラスチックレンズを作成した。ついでこれらレンズを実施例1と同様に耐光性テストをした。結果を表6に示す。

【0205】<実施例9>下記の組成で染色浴を作成し、これを140℃に加熱した。この中にアリルジグリコール製レンズを6時間浸漬した。中濃度のブラウンから濃いブラウンへと変化する調光レンズが作成された。

実施例1と同様の耐光率テスト前後において、色調は安*

表1 クロメン化合物

*定していた。

【0206】<染色浴組成>

グリセリン 300g

プロピレングリコール 200g

エチレングリコール 500g

A成分: 表1の② 0.05g

B成分: 表2の② 0.20g

C成分: 表3の② 0.20g

カヤセット イエロー 2G 0.10g

カヤセット レッド B 0.03g

カヤセット ブルー N 0.05g

<実施例10>下記組成のコーティング液を作成し、含硫ウレタン製レンズへスピンコートした。このレンズをオーブンで140℃で3時間加熱した。この上に酸化タングステンを含むシリコン系ハードコートを施し、さらにこの上に無機酸化物からなる反射防止コートをした。その結果、無色からブラウンへ変化する調光プラスチックレンズが得られた。実施例1と同様の耐光率テスト前後においても色調は安定していた。

【0207】A成分: 表1の①

5g

B成分: 表2の② 10g

C成分: 表3の① 15g

セルロースアセテート 5g

テトラヒドロフラン 200g

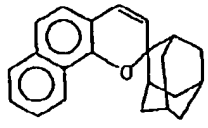
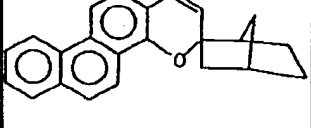
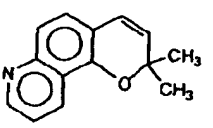
ジオキサン 200g

乳酸エチル 75g

シリコン系界面活性剤 0.1g

【0208】

【表1】

| ①クロメン誘導体 | ②クロメン誘導体 | ③クロメン誘導体 |
|---|---|--|
|  |  |  |

【0209】

※ ※【表2】

表2 スピロオキサジン化合物

| ①スピロオキサジン化合物 | ②スピロオキサジン化合物 | ③スピロオキサジン化合物 |
|--------------|--------------|--------------|
| | | |

【0210】

* * 【表3】

表3 フルギミド・スピロピラン化合物

| ①フルギミド化合物 | ②フルギミド化合物 | ③スピロピラン化合物 |
|-----------|-----------|------------|
| | | |

【0211】

※【0212】

【表4】

【表5】

表4 耐光率測定結果

| 化合物名 | 耐光率 |
|------------|-----|
| ① クロメン | 75% |
| ② クロメン | 70% |
| ③ クロメン | 70% |
| ① スピロオキサジン | 95% |
| ② スピロオキサジン | 90% |
| ③ スピロオキサジン | 90% |
| ① フルギミド | 25% |
| ② フルギミド | 20% |
| ③ スピロピラン | 30% |

※

表5 製造条件

| 実施例 | 溶剤組成 (g) | 調光物質組成 (g) | レンズ素材 | |
|-----|-----------------|-----------------------------|----------------|-------------|
| 2 | FL=100 | ①CR/ ①SPO/②F=0.01/0.1/0.1 | スチレン系共重合体 | |
| 3 | EG/PG=50/50 | ②CR/ ②SPO/②F=0.01/0.1/0.1 | アリルグリコールカーボネート | |
| 4 | GL=100 | ③CR/ ②SPO/②F=0.01/0.1/0.1 | 含硫ウレタン樹脂 | |
| 5 | FL/MC=95/5 | ①CR/ ②SPO/①F=0.02/0.1/0.2 | スチレン系共重合体 | |
| 6 | EG=100 | ①CR/ ②SPO/③SPP=0.01/0.1/0.1 | アリルグリコールカーボネート | |
| 7 | GL/EG=90/10 | ②CR/ ②SPO/②F=0.01/0.1/0.1 | 含硫ウレタン樹脂 | |
| 8 | FL=100 | ③CR/ ②SPO/②F=0.01/0.1/0.1 | アリルグリコールカーボネート | |
| | FL: パーフルオロカーボン | GL: グリセリン | CR: クロメン | SPP: スピロピラン |
| | EG: エチレングリコール | MC: メチレングリコライド | SPO: スピロオキサザン | |
| | PG: ポリエチレングリコール | | F: フルギミド | |

【0213】

* * 【表6】

表6 調光レンズの色調変化特性

| | 耐光性テスト前 | 耐光性テスト後 |
|------|-----------|-----------|
| 実施例1 | 無色→ブラウン | 無色→ブラウン |
| 2 | 無色→ブラウン | 無色→ブラウン |
| 3 | 無色→ブラウン | 無色→ブラウン |
| 4 | 無色→グレー | 無色→グレー |
| 5 | 無色→バイオレット | 無色→バイオレット |
| 6 | 無色→グレー | 無色→グレー |
| 7 | 無色→ブラウン | 無色→ブラウン |
| 8 | 無色→ブラウン | 無色→ブラウン |
| 比較例1 | 無色→ブラウン | 無色→バイオレット |

【0214】

【発明の効果】本発明によれば、複数の有機調光物質を混合して、混合色を発色する調光プラスチックレンズにおいて、有機調光物質の耐光性の相違による色調の変化を防ぐことができるので、初期の発色色調と光劣化後の発色色調とで色ズレを生じることのない調光プラスチックレンズを得ることができる。

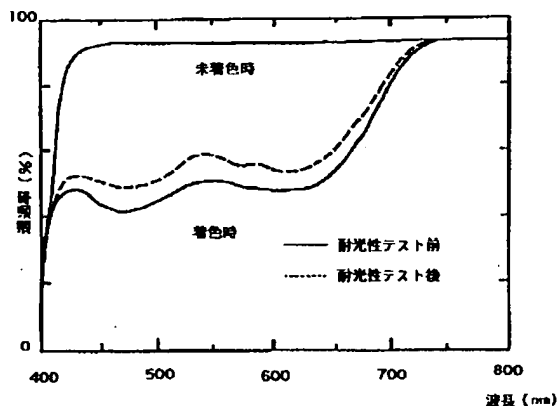
※【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1による調光プラスチックレンズの未着色時の分光透過率曲線及び耐光率テスト前後の着色時の分光透過率曲線を示すグラフである。

【図2】比較例による調光プラスチックレンズの未着色時の分光透過率曲線及び耐光率テスト前後の着色時の分光透過率曲線を示すグラフである。

【図1】

図1



【図2】

図2

